

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-040703

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

(51)Int.Cl. C01B 3/32  
C01B 3/38  
C01B 3/56

(21)Application number : 04-128587

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.05.1992

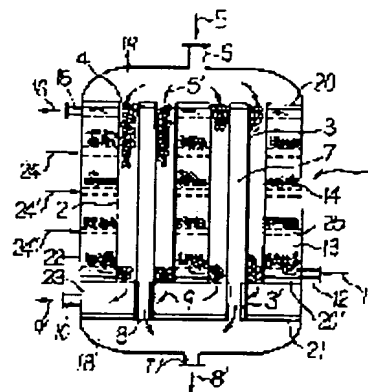
(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUTO  
MAKIHARA HIROSHI  
FUJIMOTO YOSHIMASA  
OTA SHINSUKE

## (54) STEAM REFORMING REACTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogen separation type steam reforming reactor in which low S/C operation and production of high temp. region can be prevented.

CONSTITUTION: In this reactor 1, hydrocarbon or oxygen-contg. hydrocarbon 5 is supplied as the source material to produce hydrogen 8 by steam reforming reaction. This steam reforming reactor is a hydrogen separation type in which a hydrogen separation membrane 3 is housed in a steam reforming reaction catalyst layer 4 so that the reaction is effected while hydrogen 8 is selectively separated by the pressure difference. The catalyst layer 4 is surrounded with a combustion catalyst 13 to supply the reaction heat required for the steam reforming reaction, and the fuel 24 is continuously or intermittently supplied by a fuel distributing means 25.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-10189

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.07.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-40703

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/32

A

3/38

3/56

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-128587

(22)出願日

平成 4 年(1992) 5 月21日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72)発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 藤本 芳正

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外 2 名)

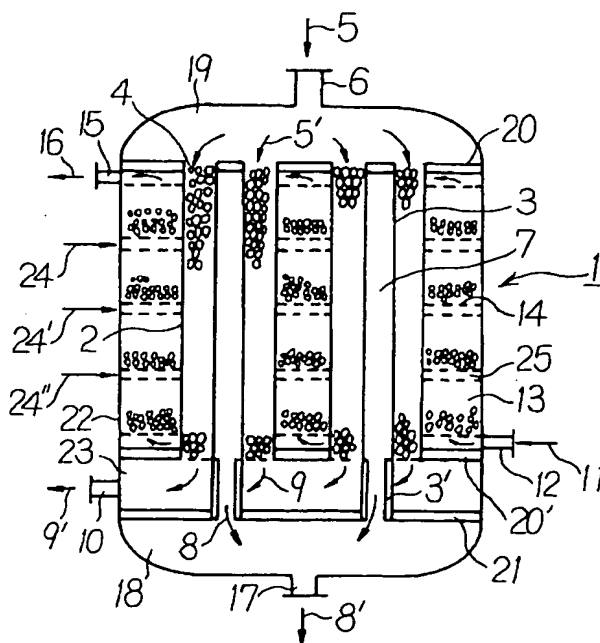
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水蒸気改質反応器

(57)【要約】

【目的】 水素分離型水蒸気改質反応器に関する。

【構成】 炭化水素や含酸素炭化水素が原料として供給され、水蒸気改質反応によって水素を製造する反応器であって、水素分離膜を水蒸気改質反応触媒層内に内蔵し、圧力差によって水素を選択的に分離しながら反応を進行させる水素分離型の水蒸気改質反応器において、該水蒸気改質反応に必要な反応熱を供給するために前記触媒層の周囲に燃焼触媒を配設するとともに、燃料分散手段によって連続的にあるいは段階的に燃料を供給するようにしてなる水蒸気改質反応器。

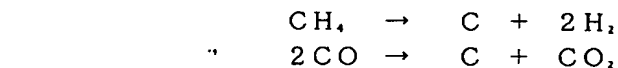
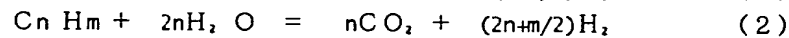


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素や含酸素炭化水素が原料として供給され、水蒸気改質反応によって水素を製造する反応器であって、水素分離膜を水蒸気改質反応触媒層内に内蔵し、圧力差によって水素を選択的に分離しながら反応を進行させる水素分離型の水蒸気改質反応器において、該水蒸気改質反応に必要な反応熱を供給するために前記触媒層の周囲に燃焼触媒を配設するとともに、燃料分散手段によって連続的にあるいは段階的に燃料を供給するようにしてなることを特徴とする水蒸気改質反応器。

## 【発明の詳細な説明】

【0003】これら原料ガスの水蒸気改質反応は吸熱を伴う平衡反応であり高温ほど反応が進む。また、その反応量や反応速度は原料ガス濃度、反応生成物である水素や一酸化炭素の濃度及び反応温度、圧力に影響される。例えば、原料ガスの反応量を向上させるためには、原料ガス濃度を上げ反応生成物濃度を下げ、低圧かつ高温で反応させる必要がある。そこで、従来の水蒸気改質反応器では主に反応温度を高く設定することによって原料ガスの反応量を確保していた。例えば、メタンの水蒸気改



【0004】この反応は約700℃以上の高温で発生するため反応温度を下げれば防ぐことができるが、低温では水蒸気改質反応の平衡転化率が低いので反応温度を低くすることができない。そこで、このようなカーボン析出を防ぐためにスチーム(S)と原料ガス中のカーボン原子(C)のモル比、すなわち、S/Cを反応必要量以上の約2.5以上に設定し、高温下で反応を進行させている。このためスチームを発生させるために余計な熱量が必要となり、例えば、燃料電池システムなどのリフォーマを含むシステムの熱効率を低下させていた。

【0005】そこで、従来の反応器に比べ低温で反応させることによって、上記従来型の問題点を解決するために、反応平衡を崩しながら原料ガスの分解を進めるタイプの反応器、すなわち水素分離型水蒸気改質反応器が提案されている。この反応器は反応器の触媒層内に水素を選択的に分離する膜を内蔵したものであり、前記水蒸気改質反応(1)～(3)が進行した結果発生する水素を、内蔵した水素分離膜を通して選択的に反応系外へ分離する機能を有する。このため、低温であっても水素が分離される限り、反応が平衡に達することなく進行することになる。

【0006】水素分離膜はパラジウム単独、パラジウム銀合金など、あるいは、これら金属をセラミックスのような多孔質無機材料へコーティングしたもの、または焼結金属のような金属材料からなる多孔質体へコーティン

## \*【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素分離型水蒸気反応器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水蒸気改質反応器は触媒を用いてメタンやメタノールなどの炭化水素や含酸素炭化水素からなる原料ガスを、水蒸気改質反応とCOシフト反応によって水素、一酸化炭素及び二酸化炭素に分解する反応器である。例えば、メタンなどの炭化水素からなる原料ガスはスチームと混合後、触媒層に導入され下記反応で水素、一酸化炭素及び二酸化炭素に分解される。

※ 質反応器では出口温度が約800℃に設定される。このため、このような反応器では反応器材料として高温に耐えられるものが必要であり高価になるという問題があった。また、高温状態の反応では、下記(4)、(5)の反応によって反応ガス中のメタンあるいはCOが分解してカーボン(C)が生成し、触媒層を目詰まりさせたり触媒粒子内部に析出し、触媒粒子自体を破壊し細粒化させることによって触媒層の圧力損失を非常に大きくしたりしていた。



グしたものが用いられている。これらの水素分離膜では透過側と非透過側との水素分圧差によって水素が膜内を移動する現象を利用して水素を分離しているもので反応側と透過側とに圧力差をつける必要がある。

【0007】水素分離型水蒸気反応器の従来例を図5～図7を用いて更に詳しく説明する。図5は従来の水素分離膜型水蒸気改質反応器の一態様の説明図、図6は図5に設定される水素分離膜の一態様の説明図、図7は他の水素分離型水蒸気改質反応器の一態様の説明図である。

【0008】以下では、メタンの水蒸気改質反応を例に採って、図5、図6によって該反応器の一態様の構造と機能を説明する。1はシェル&チューブ型の水素分離型水蒸気改質反応器であり、複数本の触媒管2と胴部22から構成される。該触媒管2は改質触媒層4とはほぼ中央に水素分離膜3を有し、胴部22へ管板20、20'によって固定されている。水素分離膜3は管状であり、改質触媒層4から外の領域は素管3'で構成され、管板21によって胴部22へ固定されている。メタンとスチームとの混合ガス5は反応ガス入口ノズル6から該反応器1の上部空間19へ供給され、分散後、分散混合ガス5'として改質触媒層4へ導入される。該触媒層4では前記改質反応(1)～(3)が進行し主に水素と二酸化炭素が生成する。このうちの水素だけが水素分離膜3を介して該分離膜3の透過側7へ分離される。反応後の未反応ガス9は改質触媒層4から流出し、管板20'と管

板21で区切られた空間23を経て反応ガス出口ノズル10より未反応ガス9'として反応器1外へ排出される。

【0009】一方、分離された水素は透過側7から流出し、分離水素8として該反応器1の管板21で区切られた下部空間18を経て水素出口ノズル17より分離水素8'として排出される。この際、透過側7は改質触媒層4より圧力を低く保たれ、改質触媒層4側より水素分圧が低くなるように運転される。

【0010】水蒸気改質反応は前記のごとく多量の反応熱を伴う吸熱反応であり触媒管2を管外から加熱することによって反応熱を供給する必要がある。このため、この従来例では高温の燃焼排ガス11を加熱ガス入口ノズル12より反応器1の胴側13へ導入することで反応熱を供給している。胴側13へ供給された燃焼ガス11'は該胴内に配設されたバッフル14によってその流路が触媒管2にはほぼ垂直となるように制御され流れる。これによって、該燃焼排ガス11'と触媒管2との伝熱が促進し効率よく触媒管2を加熱することができる。燃焼ガス11'は触媒管2を加熱後、燃焼ガス出口ノズル15より排ガス16として排出される。

【0011】図7の態様例では、水素分離膜3で透過側7へ分離した水素を払出すのに不活性ガス24を用いる場合を示す。ここでは、不活性ガス24を供給するために胴部22に不活性ガス入口ノズル25を設け、分離水素排出管26を管状の水素分離膜3内に設けている。供給された不活性ガス24は該分離水素排出管26と該水素分離膜3との間の前記透過側7に不活性ガス24'として流入し、該分離水素排出管26に沿って流れ分離水素と混合しながら上昇する。該透過側7の上端に達した前記分離水素と不活性ガス24'の混合ガスは前記分離水素排出管26の上端から該管内に流入し該管内を流下して分離水素8として該排出管16より流出する。他の構造及び機能は前記図5の態様に同じである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の水素分離型水蒸気改質反応器では、水蒸気改質反応の反応熱を燃焼排ガスのもつ熱エネルギーで供給するため、反応器へ供給する燃焼排ガスの入口温度を高くする必要がある。例えば、触媒層の平均反応温度を500℃に設定しようとするれば、反応器へ供給される燃焼排ガス11の温度を約700～800℃以上にする必要がある。この状態での触媒層内の半径方向の温度分布を図8に示す。水蒸気改質反応が吸熱反応であるため触媒層内の温度は触媒管壁が最も高く、触媒層内部の水素分離膜に向かって徐々に低くなっている。上記条件では触媒管の内壁温度が約600～700℃以上となる。また、反応器の効率を更に上げようとするれば燃焼排ガス11の温度を更に高く設定する必要がある、触媒管内壁温度が上昇することになる。このため次のような問題点が生じてい

た。

(1) 触媒層内の平均温度は低くても、燃焼側のガス温度が高く触媒管の内壁温度も高くなる可能性があり、触媒管の一部において低温用材料では耐久性がなくなる可能性がある。

(2) また、S/Cを下げ、例えば2以下にした場合、触媒層の管壁付近が高温となりカーボンが析出する可能性があり、低S/Cでの反応操作は困難になる。

【0013】本発明は上記技術水準に鑑み、上述したような欠点のない水素分離型水蒸気反応器を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は炭化水素や含酸素炭化水素が原料として供給され、水蒸気改質反応によって水素を製造する反応器であって、水素分離膜を水蒸気改質反応触媒層内に内蔵し、圧力差によって水素を選択的に分離しながら反応を進行させる水素分離型の水蒸気改質反応器において、該水蒸気改質反応に必要な反応熱を供給するために前記触媒層の周囲に燃焼触媒を配設するとともに、燃料分散手段によって連続的にあるいは段階的に燃料を供給するようにしてなることを特徴とする水蒸気改質反応器である。

【0015】すなわち、本発明の水蒸気改質反応器は触媒管の回りに燃焼触媒あるいは燃焼触媒と伝熱粒子を配し、燃料を段階的にあるいは連続的に該燃焼触媒上に供給することによって燃焼させるようにしたものである。

【0016】

【作用】このように触媒管の回りに燃焼触媒あるいは燃焼触媒と伝熱粒子とを配設し、燃料を分割し段階的あるいは連続的に燃焼触媒上に供給することによって燃焼ガスの燃焼温度を低下させるとともに燃焼触媒層中を燃焼ガスを通過させることによって触媒管外の境膜伝熱係数を上げ、燃焼ガスの温度が低いにもかかわらず改質触媒層への伝熱速度を上げることができる。すなわち、燃焼温度が低下し改質触媒層との温度差が小さくなることによって減少する伝熱速度を、触媒管外の境膜伝熱係数を大きくすることによって伝熱量を確保することになる。

【0017】

【実施例】

(実施例1) 本発明の一実施例を図1により説明する。図1は実施例1の水蒸気改質反応器である。この実施例1の水蒸気改質反応器の主な構造は図5、図6で説明した従来技術のものと同じであるので、以下、本発明のこの実施例1においては水蒸気改質反応器が従来のもものと異なる点につき主に説明する。従って、図1において、図5、図6と同一部分には同一符号を付し説明は省略する。

【0018】原料ガスとなるメタンとスチームとの混合ガス5は原料ガス入口ノズル6より反応器1へ導入され改質触媒層4へ供給される。改質触媒層4では原料ガス

とスチームが前記水蒸気改質反応(1)～(3)によって主に水素と二酸化炭素に分解される。

【0019】この実施例に係る反応器1の燃焼側には燃焼触媒層13が配されている。該触媒層の構成には燃焼触媒と不活性粒子との混合粒子、燃焼触媒層と不活性粒子層の重ね合わせ、あるいはハニカム型の燃焼触媒の利用などでもかまわない。各段の燃焼触媒層13はガス分散板14によって数段に分けられ、各燃焼触媒層13の間には、燃料24、24'、24''を分散導入するための燃料分散室25が設けられている。燃焼側に導入された燃焼排ガス11は該燃焼触媒層13を通過しながら触媒管2を加熱する。加熱後の燃焼排ガスは温度が下がっているため再度温度を上げるために燃料24'を燃料分散室25に導入し前記燃焼排ガスと混合する。燃料24'を混合した燃焼排ガスは再度燃焼触媒層13へ導入され該燃焼触媒上で燃焼し燃焼排ガスを加熱する。代表的な燃焼触媒層13の温度分布を図3に示す。

【0020】図3には、燃焼側を流れる燃焼排ガス11の流れ方向も示すが、該排ガス11は反応器比長さの大きい側から小さい側へ(図の右から左へ)流れる。燃料は図中の燃料供給位置において燃焼側へ供給され、供給される毎に燃焼側の温度が上昇し全体の温度分布は鋸状になる。

【0021】図4には触媒管2内の温度分布を示す。このように燃料24を分散して燃焼させるために、反応器入口で全燃料を一括燃焼させた場合の先に示した触媒管内温度分布図8に比べ燃焼側の最高温度は低くなる。すなわち、図8の条件では燃焼側の最高温度が約900～1000℃程度になる。一方、本発明の実施例1の場合には触媒管内の温度差は一括燃焼に比べ小さくなるが、燃焼排ガスが燃焼触媒層内を通過するため、触媒管2外の境膜伝熱係数は従来型に比べ約2倍程度大きくなり、温度差が小さくなくても伝熱速度はほとんど変わらない。

【0022】以上の通り、本発明に係る実施例1によれば、触媒管の回りに燃焼触媒を配設し、燃料を段階的あるいは連続的に供給することによって燃焼側の最高温度\*

＊を下げ、かつ触媒管外の境膜伝熱係数を上げ、伝熱速度を確保している。このことによって触媒管内壁の温度を下げ、低S/C操作と高温領域の発生を防ぐことができる。

【0023】(実施例2)次に、図2によって本発明の他の実施例2を説明する。この実施例2は図7に示した従来例を改良したものである。その主な構造は図7と同じであるため詳細説明は省き、主に本発明の実施例2が図7のものと異なる点の説明をする。この実施例2では実施例1と同様に触媒層2周囲に燃焼触媒13を充填しガス分散板14によって数段に分割されている。燃料29、29'、29''はガス分散室30へ供給される。このため、燃焼側の最高温度が下がり、かつ触媒管外の境膜伝熱係数が上がり、伝熱速度は確保できる。このことによって触媒管内壁の温度を下げ、低S/C操作と高温領域の発生を防ぐことができる。触媒管内の半径方向の温度分布は実施例1で示した図4と同様であり従来に比べ管内壁の温度が低下している。

【0024】

【発明の効果】触媒管の回りに燃焼触媒を配設することによって、燃料を段階的あるいは連続的に供給し、燃焼側の最高温度を下げ、また触媒管外の境膜伝熱係数を上げ、伝熱速度を確保できる。このことによって触媒管内壁の温度が下がり、低S/C操作と高温領域の発生を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第一の実施例の説明図

【図2】本発明に係る第二の実施例の説明図

【図3】本発明に係る第一、二の実施例での燃焼側温度分布を示す図表

【図4】本発明に係る第一、二の実施例での改質触媒層の半径方向の温度分布を示す図表

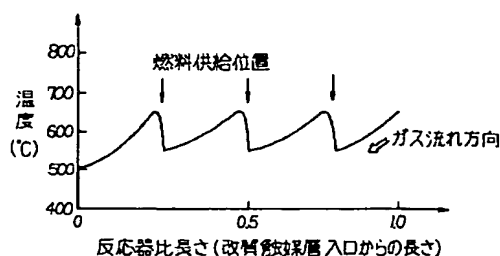
【図5】従来の水蒸気改質反応器の一態様の説明図

【図6】従来の水素分離膜の一実施態様の説明図

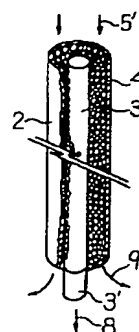
【図7】従来の他の水蒸気改質反応器の一態様の説明図

【図8】従来の水蒸気改質反応器での改質触媒層の半径方向の温度分布を示す図表

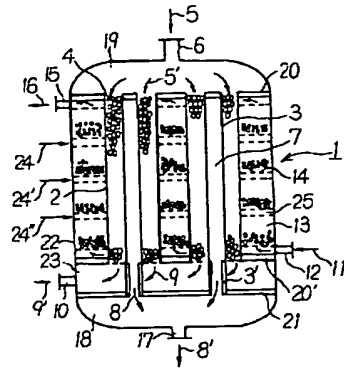
【図3】



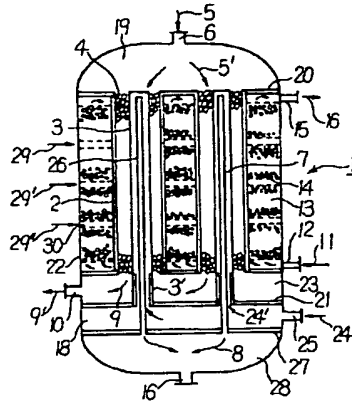
【図6】



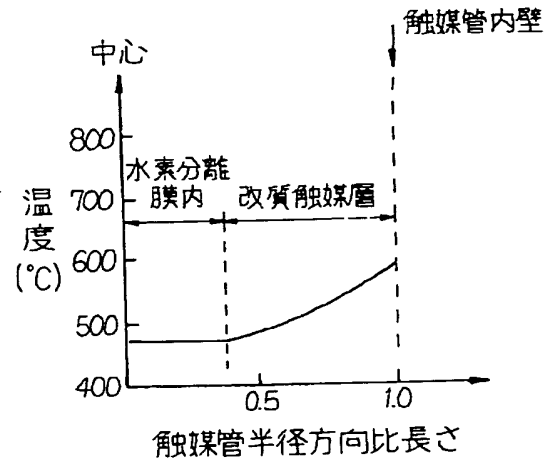
【図1】



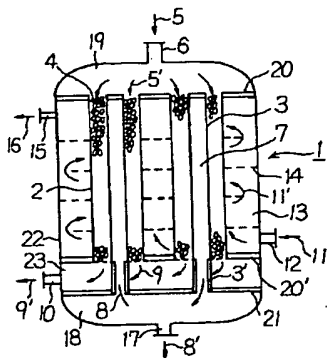
【図2】



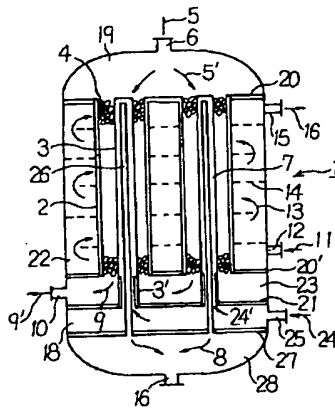
【図4】



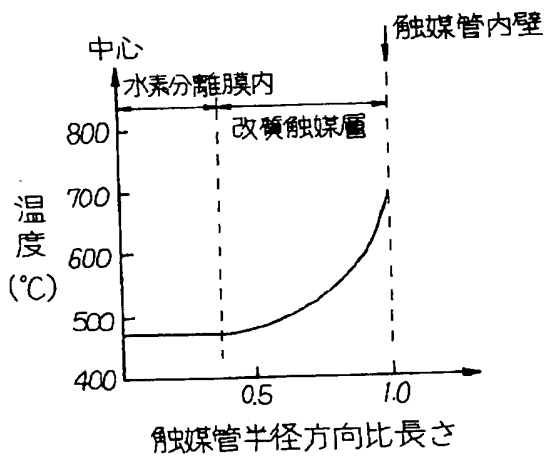
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 眞輔  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**